

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-328748
Filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年11月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-328748

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

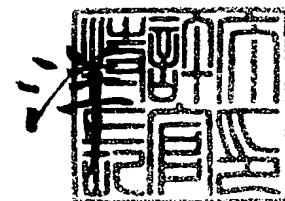
J P 2004-328748

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2005年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220060018
【提出日】 平成16年11月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/06
H01M 4/38

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 堀江 章二

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 杉江 一宏

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 米村 浩一

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097445
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100103355
【弁理士】
【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】
【識別番号】 100109667
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011305
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極活物質はSbを含み、微孔を有した合成樹脂シートからなる袋状セパレータで前記負極板を包み込んだ構成とし、かつ、前記セパレータにオイルを含有することを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記負極活物質中のSbの含有濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記袋状セパレータ中のオイル含有濃度を5.0～30.0質量%としたことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の鉛蓄電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来の鉛蓄電池の正極格子体および負極格子体にはPb-Sb合金が用いられていた。また、正極板や負極板を集合溶接するための棚や、端子導出やセル間接続に用いる極柱、接続体等の接続部材もPb-Sb合金が用いられてきた。

【0003】

特に負極格子体中にSbを含む場合、負極の水素過電圧が低下し、電解液中の水分の電気分解が促進されるため、電解液の減液が多く保存特性に優れないなどの問題があった。そこで、負極格子体にSbを含まないPb-Ca合金を用い、正極格子体にPb-Sb合金を用いる、いわゆるハイブリッドタイプの鉛蓄電池が実用化されてきた。

【0004】

このようなハイブリッドタイプの鉛蓄電池は、正・負の両極格子体をPb-Sb合金で構成した、いわゆるアンチモンタイプの鉛蓄電池に比較して、減液量も少なく、保存特性も改善される。

【0005】

しかしながら、このようなハイブリッドタイプの鉛蓄電池においても、充放電を繰り返したり、長期間放置すると、徐々に正極格子体に含まれているSbが溶出して負極に析出し、析出したSbによって負極における水素過電圧が低下する。その結果、減液量が徐々に増大し、保存特性が徐々に低下するという課題が依然として存在していた。

【0006】

そして、充放電をさらに継続して行くと、負極上のSb析出量はさらに増加し、さらに減液が進行する。減液が進行したにもかかわらず、電池内への補水を怠った場合には、負極棚および負極耳部が電解液から露出する。一旦これらの負極棚や負極耳部が電解液から露出すると、これらの部位で急激に腐食が進行し、短寿命に至る問題があった。

【0007】

近年、このような負極側で発生する腐食とこれによる短寿命を抑制するために、正極格子体と負極格子体の両方に実質上Sbを含まないPb-Ca合金を用いた、いわゆるカルシウム電池が実用化されている。しかしながら、極板を集合溶接する棚や棚から導出した接続体や極柱は、依然としては2～5質量%程度のSbを含むPb-Sb合金を用いることが一般的であった。

【0008】

前記したような、正極格子体にSbを含まないPb合金を用いた蓄電池はPb-Sb合金を用いた蓄電池に比較して大幅に減液量は低下するものの、蓄電池の寿命末期において正極棚、極柱および接続体といった正極接続部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、その一部が負極格子体に偏析する傾向があることがわかってきた。その結果、負極格子体表面で腐食が進行して負極耳厚みが薄くなることによって、負極耳の強度が低下したり、集電効率が低下することによって、放電電圧が低下し、早期に寿命低下するという課題があった。

【0009】

このような負極格子体の腐食を抑制するために、正極接続部材として全くSbを含まないPbもしくはPb合金を用い、かつ正極格子、負極格子や負極の接続部材も全てSbを含まないPbもしくはPb合金を用いて鉛蓄電池を構成することが考えられた。しかしながら、このような、接続部材中にSbを含まない鉛蓄電池では、寿命特性が低下することがわかってきた。また、接続部材としてPb-Sb合金を用いた場合、接続部材より溶出したSbの一部が負極活物質に析出し、負極の水素過電圧をこくわずに低下させることに

より、負極での充電受入性が改善され、これが寿命特性を良化することがわかってきた。

【0010】

前記したような、接続部材にSbを含むことによる負極格子耳の腐食を抑制し、かつ寿命特性を改善するという、接続部材のSbの有無において相反する課題を解決するため、特許文献1には、負極格子骨を除く部位は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨もしくは負極活物質のいずれか一方に減液量に影響しない程度の微量のSbを含んだ鉛蓄電池が提案されている。

【特許文献1】特開2003-346888号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1のような構成は、従来の車両に用いられる始動用鉛蓄電池のように、SOC（充電状態）が90～100%といった、比較的高いSOC領域で充放電される使用モードでの負極格子耳腐食抑制と寿命改善には極めて有効である。

【0012】

しかしながら、アイドルストップシステムや回生ブレーキシステムを搭載した車両では、従来の車両に比較して、SOCが60～90%といった、より低いSOC領域で、より頻度が高い充放電が行われる。このような使用モードで鉛蓄電池を充放電した場合、特許文献1の構成を有した電池であっても、負極格子耳の腐食が進行することがわかってきた。

【0013】

そして、SOCが低い状態で頻繁に充放電を繰り返した場合に、負極活物質もしくは負極格子骨に含まれるSbの一部が電解液中に溶出し、このSbが負極格子耳に偏析することによって、負極格子耳の腐食が進行することが明らかとなってきた。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、負極格子耳と負極格子骨からなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨からなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極活物質はSbを含み、かつ、微孔を有した合成樹脂シート製の袋状セパレータで前記負極板を包み込んだ構成とし、かつ、前記セパレータにオイルを含有することを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0015】

このような本発明の構成によれば、負極活物質から溶出したSbは負極板周囲を包覆する袋状セパレータの表面や微孔に付着しているオイルで捕捉されるため、負極格子耳への析出が抑制され、負極格子耳の腐食を抑制することができる。

【0016】

さらに、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の構成を有する鉛蓄電池において、負極活物質中のSbの含有濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とするものである。Sbの含有濃度を0.0004～0.006質量%とすることにより、負極格子耳の腐食抑制効果と、Sbを負極活物質に添加することによる寿命改善効果をより顕著に得ることができる。

【0017】

また、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1もしくは2の構成を有する鉛蓄電池において、前記袋状セパレータ中のオイル含有濃度を5.0～30.0質量%としたことを

特徴とするものである。オイル含有濃度を5.0～30.0質量%とすることにより、負極格子耳腐食抑制効果をより顕著に得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

以上のような、正極板、正極接続部材および負極接続部材にSbを含有せず、負極活物質にSbを微量含有すると共に、オイルを5～30質量%含有する微孔性合成樹脂シート製の袋状セパレータで前記負極板を包み込んだ本発明の構成によれば、負極格子耳における腐食を抑制し、優れた寿命特性を有した鉛蓄電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の実施の形態による鉛蓄電池を図面を用いて説明する。正極板2は図2に示したように、正極格子耳22と正極格子骨23とで構成される正極格子21に正極活物質24が充填された構成を有している。一方、負極板3は図3に示したように、負極格子耳32と負極格子骨33とで構成される負極格子31に負極活物質34が充填された構成を有している。

【0020】

本発明の鉛蓄電池1は微孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータ4と正極板2および負極板3の所定枚数を組合せ、正極格子耳22および負極格子耳32の同極性の耳部同士を集合溶接してそれぞれ正極棚5および負極棚6が形成される。正極棚5には正極柱7もしくは正極接続体（図示せず）が、負極棚6には負極柱（図示せず）もしくは負極接続体8がそれぞれ形成される。図1に示した例では正極棚5に正極柱7、負極棚6に負極接続体8を設けた例を示しているが、必要に応じ、正極柱7および負極接続体8に換えて、正極接続体および負極柱をそれぞれ正極棚5および負極棚6に接合することとなる。

【0021】

例えば、6セルが直列接続された公称電圧12Vの始動用鉛蓄電池は、一般的に正極端子側から1番目の端セルを構成する極板群においては図1に示したように、正極棚5に正極柱7が接続し、負極棚6には負極接続体8が接続される。また、正極端子側から6番目、すなわち、負極端子側から1番目の端セルを構成する極板群においては正極棚5に正極接続体が接続され、負極棚6には負極柱が接続される。そして、これら端セル間に位置する中間セルを構成する極板群は正極棚5、負極棚6ともに、接続体が接続された構成をとる。

【0022】

本発明では、微孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータ4は負極板3を包み込んだ形で正極板2との間に介在している。微孔性の合成樹脂シートとして耐酸性を有したポリエチレンシートに電解液透過のための微孔を開孔したものをを用いることができる。例えば、シリカ等の多孔質物質を含むことによって、電解液が透過でき、脱落活物質の貫通を抑制できる程度の細孔（一例として孔径が10～50 μ m以下の細孔）を有しているものをを用いる。

【0023】

そして、本発明では、袋状セパレータにオイルを5～30質量%含む。このオイルは鉍物性のものや合成されたエステル系等のオイルを用いることができる。さらに、セパレータ中のイオン伝導性を向上させる目的でカーボンを添加することもできる。

【0024】

本発明において正極棚5、正極柱7および／もしくは正極接続体で構成される正極接続部材9と正極格子21は含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量%程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金（Pb-Ca-Sn合金）を用いることができる。

【0025】

一方、負極に関して、負極棚6、負極接続体8および／もしくは負極極柱で構成される

負極接続部材10と、負極格子31を正極と同様、実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量%程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。また、負極においては、酸化腐食の頻度が低いため、純Pbを用いることもできる。

【0026】

そして、本発明では、負極活物質34中にSbを含むよう構成する。負極活物質中のSb含有濃度は0.0004～0.006質量%とすることが好ましい。負極活物質中へのSbの添加は負極活物質ペースト中にSbやSbの硫酸塩や酸化物、アンチモン酸塩といったSb化合物を添加することによる。また、負極板をSbを含む電解質、たとえばSbを含む希硫酸電解液に浸漬し、電解めっきにより、負極活物質上にSbを電析させることもできる。

【0027】

また、本発明の鉛蓄電池の負極活物質中に防縮剤としての硫酸バリウム、リグニン、ビスフェノールスルホン酸系縮合物等の合成リグニンや、電子伝導性向上目的としたカーボンや他の電子伝導剤を添加することは全く差し支えない。

【0028】

上記の極板群を用い、以降は定法に従って極板群が電解液に浸漬された液式鉛蓄電池を組み立てることにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。なお、本発明では負極活物質中にSbを含むため、制御弁式鉛蓄電池に適用するものではない。

【0029】

上記の本発明の構成を有した鉛蓄電池は、負極活物質のみにSbを含むので、正極からのSbが負極格子耳に移行することなく、負極格子耳の腐食を抑制することができる。負極に含まれるSbは負極の過電圧を低下させ、充電受入性を改善し、鉛蓄電池の寿命特性を改善する。

【0030】

一方、SOCが低い状態での充放電や過放電等により、Sbが負極活物質から溶出した場合、負極板を収納する袋状セパレータに含有するオイルによって、すみやかにSbが捕捉されるので、従来発生していた、負極活物質からの溶出Sbの負極格子耳への析出と、これによる負極格子耳腐食が抑制される。また、Sbの捕捉効果をより顕著に得るために、セパレータ中のオイル含有濃度を5質量%以上とする。

【0031】

また、オイルの含有濃度の増加によりSb捕捉効果が向上するものの、セパレータのイオン透過性が低下し、電池の内部抵抗が増大すること、また、セパレータから滲出したオイルが電槽内壁を汚染し、液面線による電解液面の確認が困難となるため、オイル含有濃度は30質量%以下とすることが好ましい。

【0032】

また、負極板を袋状セパレータに収納せず、正極板を袋状セパレータに収納する場合、負極活物質から溶出したSbがすみやかに袋状セパレータに捕捉されず、その一部は負極格子耳に析出して負極格子耳を腐食させるため、適切ではない。

【0033】

負極活物質中のSb濃度は、0.0002質量%以上、特に0.0004質量%以上の領域で顕著に充電受入性が向上し、寿命特性が大幅に改善する。一方、過剰なSbの添加は減液特性を低下させるとともに、寿命性能および負極耳腐食抑制効果が低下するため、好ましくは、負極活物質中のSb濃度を0.006質量%以下とする。

【0034】

また、本発明においては、Sbを含まない格子合金として0.03～0.10質量%程度のCaを含むPb-Ca合金を用いることができる。特に正極においては酸化腐食が進行するため、1.0～1.8質量%程度のSnを添加することが好ましい。また、0.0

1～0.08質量%程度のBaや0.001～0.05質量%Agといった元素の添加も正極格子の耐久性を向上する上で好ましい。

【0035】

なお、上記の組成の格子体を製造する上で、不純物として含まれる0.001～0.05質量%程度のBiや溶融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05質量%程度のAlの添加は、本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

【0036】

さらに、本発明において、正極格子骨の正極活物質と接する表面の少なくとも一部に正極格子骨よりも高濃度のSnを含む層を形成することにより、深い放電や過放電での正極の充電受入性を改善し、寿命特性を向上することができる。このSnを含む層はSnによる正極活物質—格子界面での高抵抗層の生成を抑制するものであるから、その効果を得る上で、少なくとも、正極格子母材よりも高濃度のSnを含むことが必要である。例えば、正極格子が1.6質量%のSnを含む場合、少なくとも1.6質量%を超える濃度のSn量とし、3.0～6.0質量%とする。正極格子母材よりも低濃度とした場合、格子表面のSn濃度はかえって低下するため、好ましくないことは明らかである。

【実施例】

【0037】

以下に示す正極板等の鉛蓄電池部材を作成し、これら部材を組み合わせることで、本発明例および比較例による電池を作成し、寿命試験を行うことによって負極耳の腐食と電池寿命特性の評価を行った。

【0038】

1) 正極板

実施例に用いた正極格子はPb—Ca—Sn合金を用い、合金組成はPb—0.07質量%Ca—1.3質量%Snである。この合金を段階的に圧延することによって、合金シートとした後に、エキスパンド加工を行って正極格子を形成した。なお、この正極格子中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0039】

正極用鉛粉(金属鉛、一酸化鉛および鉛丹の混合粉体)を水と希硫酸で混練して正極活物質ペーストを作成し、前記した正極格子に所定量充填した後、熟成乾燥することによって正極板を作製した。

【0040】

2) 負極板

Pb—0.07質量%Ca—0.25質量%Sn合金を、正極と同様に圧延した後、エキスパンド加工を施して負極格子体を作成した。なお、この負極格子合金中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0041】

負極用鉛粉(金属鉛と一酸化鉛の混合粉体)に防縮剤(硫酸バリウムおよびリグニン)およびカーボンを添加し、水と希硫酸で混練することにより、負極活物質ペーストを作成した。この負極活物質ペーストを負極格子体に充填し、その後、熟成乾燥することによって負極板を得た。なお、本実施例においては、負極活物質ペースト中にSbを添加し、化成終了状態の負極活物質中のSb濃度をそれぞれ0(検出限界である0.0001質量%未満)、0.0002質量%、0.0004質量%、0.006質量%、および0.01質量%とした負極板を作成した。

【0042】

3) 袋状セパレータ

袋状セパレータは、厚さ0.3mmの微孔性ポリエチレン製シートをU字折りし、両側部を熱シールすることにより、上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。微孔性ポリエチレン製シートは最大孔径15μmの微孔を有したものをを用いた。なお、微孔を形成

するために多孔性シリカを添加し、鉍物オイル含有濃度を0質量%、5質量%、10質量%、20質量%および30質量%のものを作成した。なお、含有濃度はオイルを含むセパレータ全重量に対するオイル質量の百分率である。

【0043】

4) 正極接続部材用鉛合金および負極接続部材用合金

正極接続部材および負極接続部材用合金として、Pb-2.5質量%Sn合金(合金A)とPb-2.5質量%Sb合金(合金B)を準備した。なお、合金A中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0044】

上記の正極板、負極板、袋状セパレータおよび正・負極の接続部材用合金を表1および表2に示した組み合わせで用い、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備えた液式の55D23形の始動用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。

【0045】

【表 1】

電池No.	正・負極の接続 部材合金	袋状セパレータ に収納する極板	セパレータ中の オイル含有濃 度(質量%)	負極活物質中 のSb含有濃度 (質量%)	備考
A1	合金A (Pb-2.5質量%Sn)	正極板	0	0(<0.0001)	比較例
A2	↑	↑	0	0.0002	↑
A3	↑	↑	0	0.0004	↑
A4	↑	↑	0	0.006	↑
A5	↑	↑	0	0.01	↑
A6	↑	↑	5	0(<0.0001)	↑
A7	↑	↑	5	0.0002	↑
A8	↑	↑	5	0.0004	↑
A9	↑	↑	5	0.006	↑
A10	↑	↑	5	0.01	↑
A11	↑	↑	10	0(<0.0001)	↑
A12	↑	↑	10	0.0002	↑
A13	↑	↑	10	0.0004	↑
A14	↑	↑	10	0.006	↑
A15	↑	↑	10	0.01	↑
A16	↑	↑	20	0(<0.0001)	↑
A17	↑	↑	20	0.0002	↑
A18	↑	↑	20	0.0004	↑
A19	↑	↑	20	0.006	↑
A20	↑	↑	20	0.01	↑
A21	↑	↑	30	0(<0.0001)	↑
A22	↑	↑	30	0.0002	↑
A23	↑	↑	30	0.0004	↑
A24	↑	↑	30	0.006	↑
A25	↑	↑	30	0.01	↑
B1	↑	負極板	0	0(<0.0001)	↑
B2	↑	↑	0	0.0002	↑
B3	↑	↑	0	0.0004	↑
B4	↑	↑	0	0.006	↑
B5	↑	↑	0	0.01	↑
B6	↑	↑	5	0(<0.0001)	↑
B7	↑	↑	5	0.0002	本発明例
B8	↑	↑	5	0.0004	↑
B9	↑	↑	5	0.006	↑
B10	↑	↑	5	0.01	↑
B11	↑	↑	10	0(<0.0001)	比較例
B12	↑	↑	10	0.0002	本発明例
B13	↑	↑	10	0.0004	↑
B14	↑	↑	10	0.006	↑
B15	↑	↑	10	0.01	↑
B16	↑	↑	20	0(<0.0001)	比較例
B17	↑	↑	20	0.0002	本発明例
B18	↑	↑	20	0.0004	↑
B19	↑	↑	20	0.006	↑
B20	↑	↑	20	0.01	↑
B21	↑	↑	30	0(<0.0001)	比較例
B22	↑	↑	30	0.0002	本発明例
B23	↑	↑	30	0.0004	↑
B24	↑	↑	30	0.006	↑
B25	↑	↑	30	0.01	↑

注: ↑は同上を示す。

【表 2】

電池No.	正・負極の接続 部材合金	袋状セパレータ に収納する極板	セパレータ中の オイル含有濃 度(質量%)	負極活物質中 のSb含有濃度 (質量%)	備考
C1	合金B (Pb-2.5質量%Sb)	正極板	0	0(<0.0001)	比較例
C2	↑	↑	0	0.0002	↑
C3	↑	↑	0	0.0004	↑
C4	↑	↑	0	0.006	↑
C5	↑	↑	0	0.01	↑
C6	↑	↑	10	0(<0.0001)	↑
C7	↑	↑	10	0.0002	↑
C8	↑	↑	10	0.0004	↑
C9	↑	↑	10	0.006	↑
C10	↑	↑	10	0.01	↑
C11	↑	↑	30	0(<0.0001)	↑
C12	↑	↑	30	0.0002	↑
C13	↑	↑	30	0.0004	↑
C14	↑	↑	30	0.006	↑
C15	↑	↑	30	0.01	↑
D1	↑	負極板	0	0(<0.0001)	↑
D2	↑	↑	0	0.0002	↑
D3	↑	↑	0	0.0004	↑
D4	↑	↑	0	0.006	↑
D5	↑	↑	0	0.01	↑
D6	↑	↑	10	0(<0.0001)	↑
D7	↑	↑	10	0.0002	↑
D8	↑	↑	10	0.0004	↑
D9	↑	↑	10	0.006	↑
D10	↑	↑	10	0.01	↑
D11	↑	↑	30	0(<0.0001)	↑
D12	↑	↑	30	0.0002	↑
D13	↑	↑	30	0.0004	↑
D14	↑	↑	30	0.006	↑
D15	↑	↑	30	0.01	↑

注: ↑は同上を示す。

【0047】

表1および表2に示した各々の電池について、寿命試験を行い、課題である負極格子耳における腐食と寿命特性を評価した。寿命試験条件は以下の通りとした。

・寿命試験条件(試験温度: 40℃)

1) 放電: 2.5 A定電流放電×1分間

2) 充電: 14.0 V定電圧充電(最大充電電流2.5 A)×2分間

3) 評価放電: 上記1)と2)の放電-充電を2400サイクル実施後、300 A定電流放電で放電30秒目電圧 V_{30} を計測

上記の評価放電での放電30秒目電圧 V_{30} が7.2 Vまで低下した時点で寿命とした。なお、寿命サイクル数の算出方法は以下の通りである。n回目の評価放電時の V_{30} 電圧(充放電サイクル数は2400×n)で、初めて V_{30} が7.2 V以下となったとき、その V_{30} を V_n とする。そして、前回(n-1回目)の評価放電時の V_{30} 電圧を V_{n-1} としたときに、縦軸を V_{30} 、横軸を充放電サイクル数のグラフにおいて、座標(2400(n-1), V_{n-1})と座標(2400n, V_n)間を直線Lで結び、この直線Lと $V_{30}=7.2$ との交点の横軸の値を寿命サイクル数とした。なお、評価放電毎に試験電池の重量測定を行い、重量減に相当する精製水を試験電池に補水した。

【0048】

また、寿命試験後、試験電池を分解し、負極格子耳表面に生成した腐食生成物を除去して、負極格子耳断面積の測定を行った。なお、耳断面積の測定は、最も耳厚が減少してい

る部位で行った。寿命試験前の初期状態の負極格子耳断面積をS、寿命試験後の負極格子耳断面積をSEとし、 $\{100 \times (S - SE) / S\}$ として求めた耳断面積の減少率を耳腐食率とした。

【0049】

本実施例の寿命試験条件は、JIS D5301（始動用鉛蓄電池）における軽負荷寿命試験（放電4分、充電10分）に比較し、放電時間に対する充電時間の比率が低く、さらに、放電時間および充電時間ともにより短く設定することにより、より低いSOC領域で、より頻繁に充放電される使用モードを想定した試験条件とした。

【0050】

なお、本寿命試験において、許容できる負極格子耳の腐食率は30%未満である。負極格子耳の腐食により、負極の集電効率が低下し、放電電圧が低下することにより、寿命が低下する。また特に車両用の電池においては、走行時の振動や衝撃が電池に加わる。腐食によって負極格子耳厚みが薄くなると、機械的強度が低下し、負極板が上方へずり上がり、正極棚と接触して内部短絡を引き起こしたり、負極耳自体が断裂する危険性がある。これらの振動衝撃に耐え得る最低の負極格子耳厚みは初期の70%以上（腐食率30%未満）である。

【0051】

上記の寿命試験における各試験電池の寿命特性と負極格子耳腐食率を表3および表4に示す。なお、寿命特性については比較例の電池A1の寿命サイクル数に対する百分率で示した。

【0052】

【表 3】

電池No.	寿命サイクル数 (電池A1のサイクル数に 対する百分率)	負極格子耳腐食率 (%)	備考
A1	100	2	比較例
A2	115	36	↑
A3	120	43	↑
A4	130	65	↑
A5	110	80.5	↑
A6	100	2	↑
A7	116	34	↑
A8	122	52	↑
A9	124	68	↑
A10	118	76	↑
A11	98	2	↑
A12	120	33	↑
A13	114	48	↑
A14	110	66	↑
A15	108	74	↑
A16	96	2	↑
A17	118	32	↑
A18	110	45	↑
A19	104	62	↑
A20	94	70	↑
A21	96	2	↑
A22	110	31	↑
A23	113	43	↑
A24	102	60	↑
A25	92	65	↑
B1	98	2	↑
B2	116	37	↑
B3	118	45	↑
B4	126	68	↑
B5	114	78	↑
B6	98	2	↑
B7	136	11	本発明例
B8	143	13	↑
B9	154	15	↑
B10	142	16	↑
B11	96	2	比較例
B12	146	2	本発明例
B13	160	3	↑
B14	180	3	↑
B15	142	16	↑
B16	94	2	比較例
B17	162	2	本発明例
B18	180	2	↑
B19	206	2	↑
B20	160	16	↑
B21	94	2	比較例
B22	140	2	本発明例
B23	150	2	↑
B24	146	3	↑
B25	138	12	↑

注: ↑は同上を示す。

【 0 0 5 3 】

【表 4】

電池No.	寿命サイクル数 (電池A1のサイクル数に 対する百分率)	負極格子耳腐食率 (%)	備考
C1	110	40	比較例
C2	116	68	↑
C3	120	76	↑
C4	120	82	↑
C5	106	92	↑
C6	110	38	↑
C7	114	65	↑
C8	110	75	↑
C9	110	82	↑
C10	108	90	↑
C11	106	34	↑
C12	118	40	↑
C13	106	48	↑
C14	104	66	↑
C15	98	90	↑
D1	96	36	↑
D2	118	60	↑
D3	110	68	↑
D4	102	80	↑
D5	82	94	↑
D6	96	36	↑
D7	110	56	↑
D8	115	60	↑
D9	107	64	↑
D10	92	90	↑
D11	98	35	↑
D12	116	52	↑
D13	118	62	↑
D14	110	68	↑
D15	98	88	↑

注: ↑は同上を示す。

【0054】

正極および負極の接続部材合金にSbを含む合金B (Pb-2.5質量% Sb) を用いた比較例の電池は、負極活物質中へのSbの添加の有無、セパレータ中のオイル添加の有無にかかわらず、負極格子耳腐食率が30%以上となるため、適切ではない。負極活物質中へSbを添加することにより、若干の寿命改善が見られるが、負極格子耳腐食がより顕著に進行した。

【0055】

正極および負極の接続部材合金にSbを含まない合金A (Pb-2.5質量% Sn) を用いた電池であり、かつ正極板を袋状セパレータに収納した比較例の電池A1~A25で

は、負極活物質中にSbを添加することにより、寿命特性が向上するものの、負極活物質中にSbを添加しない、比較例の電池A1、A6、A11、A16およびA21に比較して負極耳腐食が著しく進行していた。また、袋状セバレータのオイル含有濃度の変化によっては、寿命特性や負極格子耳腐食率に大幅な変化は認められなかった。

【0056】

同様に正極および負極の接統部材合金にSbを含まない、合金A(Pb-2.5質量%Sn)を用いた電池であり、かつ負極板を袋状セバレータに収納した電池B1~B25において、負極活物質中にSbを含まない比較例の電池B1、B6、B11、B16およびB21では、負極格子耳腐食は抑制されるものの、負極活物質中にSbを含む電池に比較して、寿命サイクル数の面で極めて劣っている。

【0057】

一方、負極活物質中にSbを含む電池で、オイルを含有する微孔性ポリエチレンの袋状セバレータで負極板を包被した本発明例の電池は、上述の比較例の電池B1、B6、B11、B16およびB21、さらには正極板を袋状セバレータで包被した比較例の電池に比較して優れた寿命特性を有するとともに、負極格子耳腐食も顕著に抑制されていた。

【0058】

そして、表3において電池B1~B25の比較により、負極活物質中に含有させるSb濃度は0.0004~0.006質量%の範囲とし、セバレータ中のオイル含有濃度を5~30質量%、特に好ましくは10~20質量%とすることにより、極めて良好な寿命特性を有しつつ、負極格子耳の腐食も顕著に抑制できることがわかる。

【0059】

正極や接統体部位にSbを含む構成の電池の場合、負極耳部の腐食メカニズムは次のように推測できる。正極や接統体部位のSbは、電池の使用に伴って溶出して負極に析出するが、極板内でも反応利用度が高いと考えられる上部に多く析出する。特に負極活物質で覆われていない負極棚部や負極格子耳にSbが偏析すると推定される。

【0060】

Sbが偏析した箇所は、電解液面から露出した状態で負極耳表面は薄い液膜に覆われ、pHが増大すると考えられる。その後、pH増大によってPbの溶解が起こりやすくなることや、負極格子耳が電解液に浸漬されている場合でも、負極格子耳上に析出したSb上では水素ガスが発生し、Pb上ではPbが溶解して硫酸鉛が生成する局部電池を形成する等により、腐食が進行していると推察される。

【0061】

本実施例で示した比較例の電池B2~B5および電池A2~A5、A7~A10、A12~A15、A17~A20およびA22~A25は、正極や接統体部位にSbを含有していない構成にもかかわらず、負極耳部での腐食が進行していた。この理由として、低いSOC領域で頻繁に充放電が繰り返されたり、過放電されるような使われ方の場合、負極は酸化状態または平衡状態に置かれることで、負極活物質中のSbが一部電解液中に溶出して拡散し、負極格子耳に析出するものと考えられる。

【0062】

ここで、袋状セバレータで正極板を包み込んだ構成の場合、負極活物質から溶出したSbは容易に拡散して負極格子耳部に析出すると推察される。一方、オイルを含む袋状セバレータで負極板を包み込んだ構成では、セバレータに含まれるオイル分がSbを袋状セバレータ内側面で捕捉するため、Sbの負極格子耳部への偏析がほとんど見られず、腐食も抑制されると考えられる。

【0063】

なお、本実施例では、オイル含有濃度を30質量%までの範囲で変化させたが、30質量%以上の領域においても、本発明のオイルによるSb捕捉効果が得られる。しかしながら、セバレータ中の微孔がオイルによって塞がれるため、オイル含有濃度の増加は電池内部抵抗の増大を引き起こす。本実施例においてもオイル含有濃度20質量%と30質量%での寿命特性比較で、30質量%の電池は20質量%の電池に比較して若干寿命特性が低

下していた。また、30質量%を超える場合、オイルがセパレータに含有し切れず、染み出たような状態となり、使用に適さない。したがって、含有オイル濃度は30質量%以下とすることが好ましい。

【0064】

以上のように、正極格子、負極格子および正・負両極の棚、接続体および極柱等の接続部材にSbを含まず、Sbを負極活物質質に含み、かつオイルを含む合成樹脂シートの袋状セパレータで負極板を包み込んだ本発明の構成の鉛蓄電池は、負極格子耳部の腐食を顕著に抑制するとともに、優れた寿命性能を得ることができるものである。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の鉛蓄電池は、比較的SOCの低い領域で頻繁に充放電が繰り返される使用モードでの負極格子耳の腐食を抑制するとともに、優れた寿命特性を有することから、このような使用モードとなる、アイドリングストップシステムや回生ブレーキシステム搭載車両用の鉛蓄電池に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】電池の要部を示す図

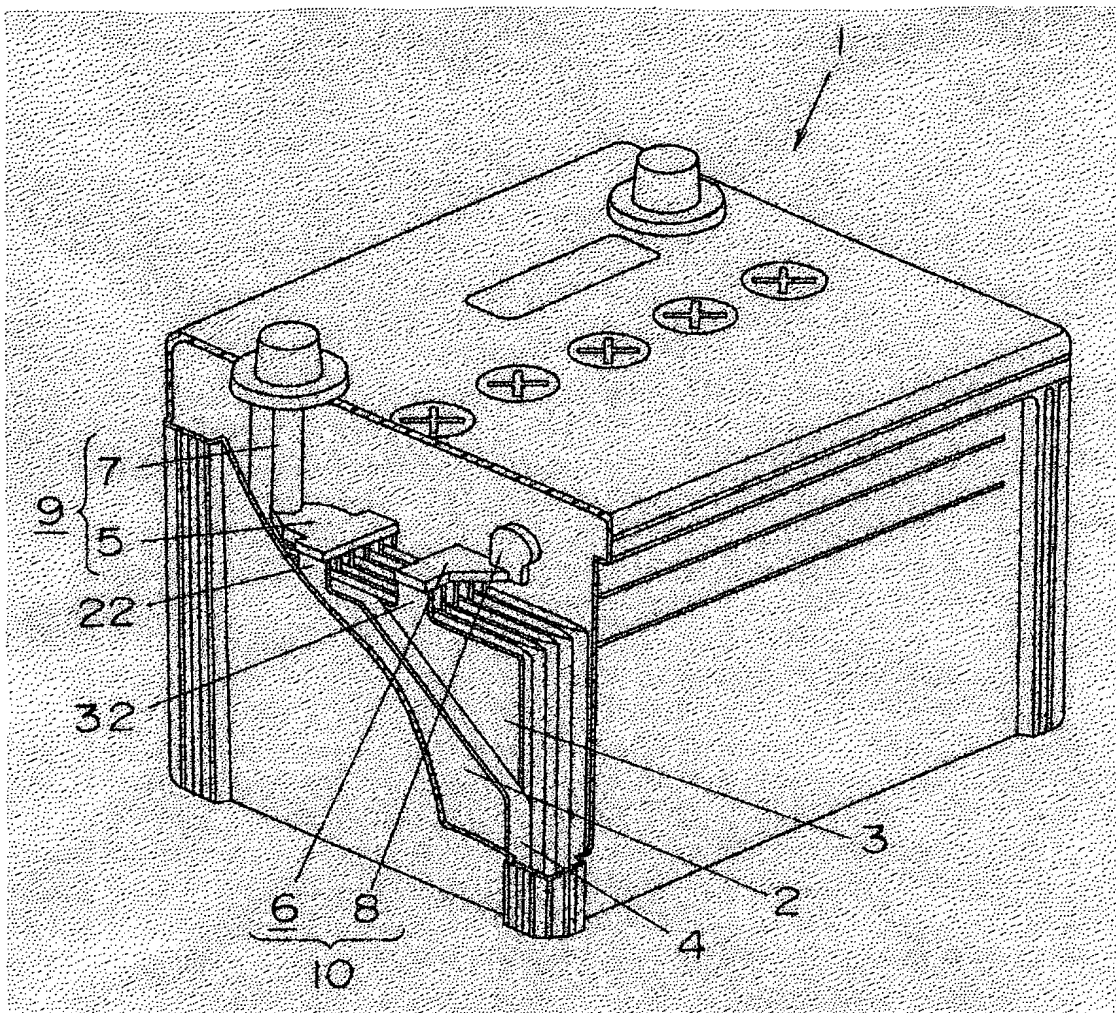
【図2】正極板を示す図

【図3】負極板を示す図

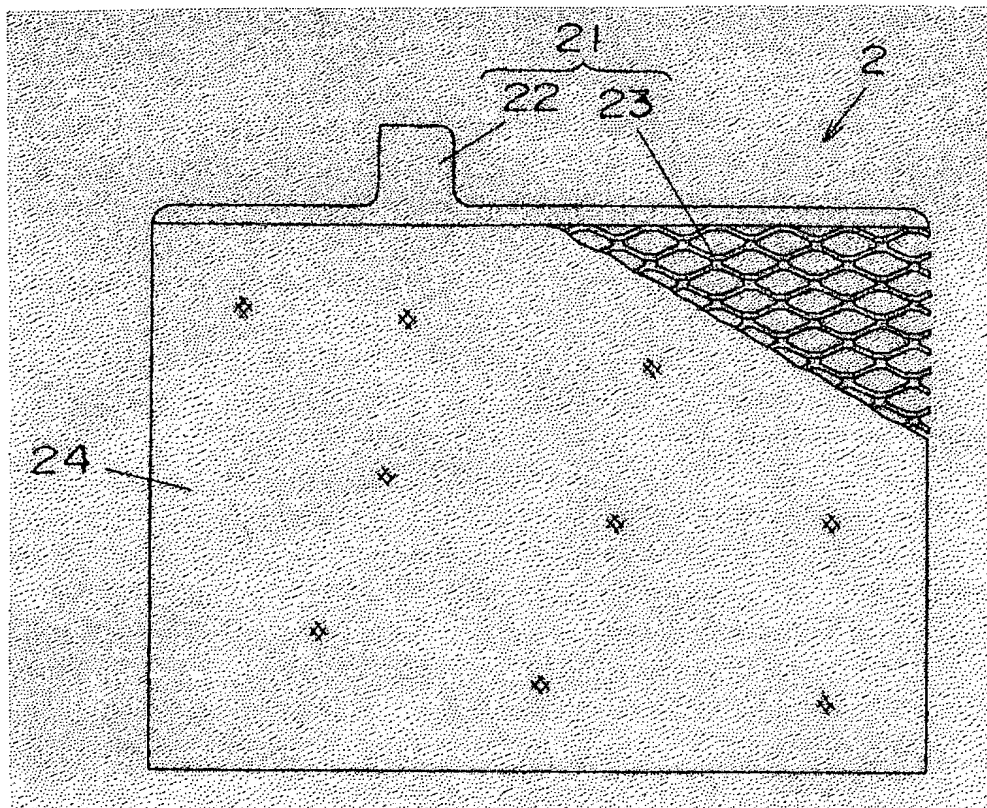
【符号の説明】

【0067】

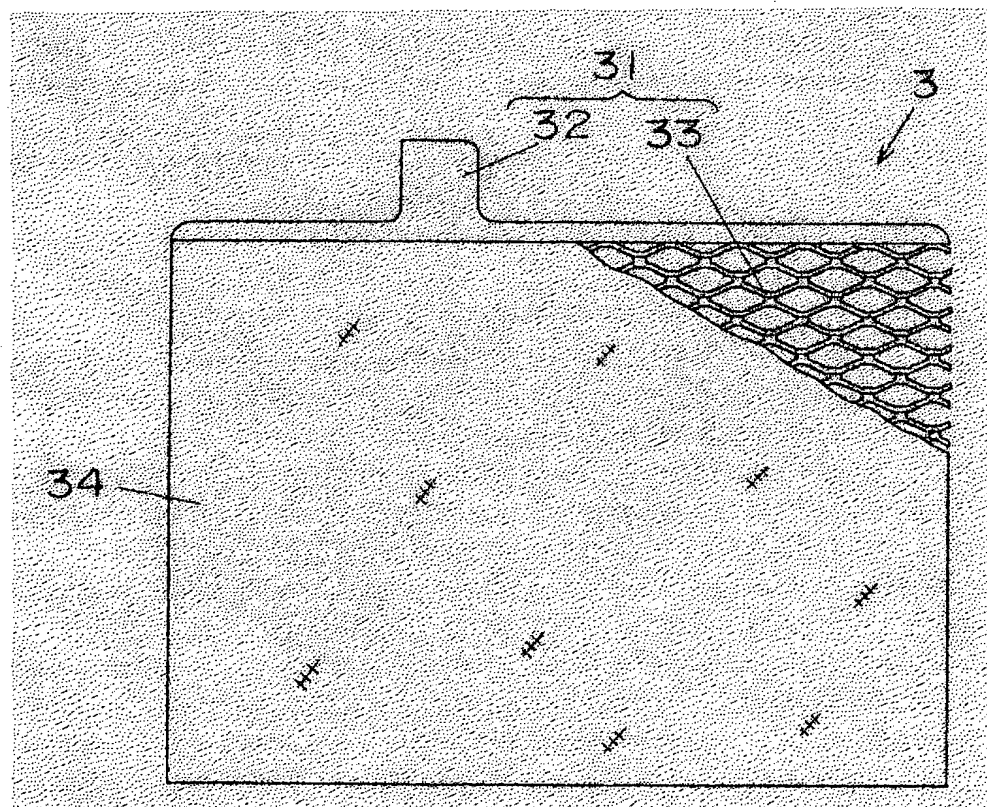
- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 袋状セパレータ
- 5 正極棚
- 6 負極棚
- 7 正極柱
- 8 負極接続体
- 9 正極接続部材
- 10 負極接続部材
- 21 正極格子
- 22 正極格子耳
- 23 正極格子骨
- 24 正極活物質
- 31 負極格子
- 32 負極格子耳
- 33 負極格子骨
- 34 負極活物質



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】負極活物質に微量のSbを備え、負極活物質以外にSbを含まない鉛蓄電池において、低SOCで充放電が頻繁に繰り返した場合、負極活物質に含まれるSbが希硫酸電解液中に溶解して拡散し、徐々に負極格子耳部に偏析して腐食が進行することで早期に寿命となってしまふ。

【解決手段】正極格子と負極格子および柵部や接続体等の接続部材をSbを含有しない鉛もしくは鉛合金で構成し、負極活物質中にSbを含有させ、負極板をオイルを含む微孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータに負極板を収納した構成とし、好ましくはセパレータ中のオイル含有濃度を5～30質量%、負極活物質中のSb濃度0.0004～0.006質量%とする。

【選択図】図1

出願人履歴

000005821

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社